

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-273815

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

H01B 1/20  
C08K 5/17  
C08L 21/00  
F16C 13/00  
G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
H01B 1/12

(21)Application number : 2000-316734

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 17.10.2000

(72)Inventor : TSUCHIYA KENICHI

ARIMURA SHOJI

IWASHIRO JIRO

(30)Priority

Priority number : 2000009812    Priority date : 19.01.2000    Priority country : JP

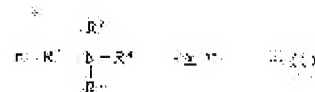
(54) CONDUCTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive material in which blooming or bleeding is hard to seep out and electrical conduction durability is superior.

SOLUTION: This conductive material contains quaternary ammonium salt shown by the following general formula as an ion conductive agent.

[In the formula, R1-R4 show independently an alkyl group which may be the same or different from each other, and at least one has a terminal OH group. Xn- shows a negative ion of n valence and n shows an integers 1-6].



where, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> are independently an alkyl group which may be the same or different from each other, and at least one has a terminal OH group. X<sup>n-</sup> shows a negative ion of n valence and n shows an integers 1-6.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-273815  
(P2001-273815A)

(43)公開日 平成13年10月5日(2001.10.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	Z 2 H 0 0 3
C 0 8 K 5/17		C 0 8 K 5/17	2 H 0 3 2
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	2 H 0 7 7
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	A 3 J 1 0 3
G 0 3 G 15/02	1 0 1	G 0 3 G 15/02	1 0 1 4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-316734(P2000-316734)

(22)出願日 平成12年10月17日(2000.10.17)

(31)優先権主張番号 特願2000-9812(P2000-9812)

(32)優先日 平成12年1月19日(2000.1.19)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72)発明者 土屋 賢一

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72)発明者 有村 昭二

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(74)代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

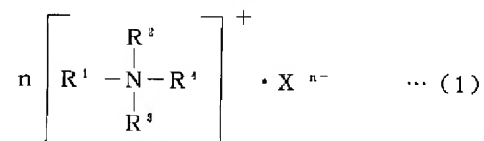
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性材料

(57)【要約】

【課題】通電耐久性に優れ、ブルーム、ブリード等のしみ出しが生じにくい導電性材料を提供する。

【解決手段】イオン導電剤として、下記の一般式(1)



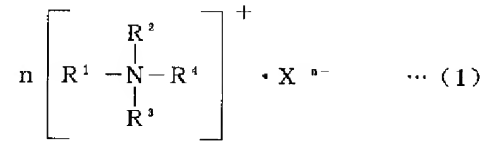
[式中、 $R^1 \sim R^4$  はアルキル基を示し、互いに同一であっても異なっているように、少なくとも一つは末端OH基を有している。また、 $X^{n-}$  はn価の陰イオンを示し、nは1～6の整数を示す。]

で表される第四級アンモニウム塩を含有する導電性材料である。

【化1】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン導電剤として、下記の一般式  
(1) で表される第四級アンモニウム塩を含有すること



[式中、 $R^1 \sim R^4$  はアルキル基を示し、互いに同一であっても異なっているが、少なくとも一つは末端OH基を有している。また、 $X^{n-}$  はn価の陰イオンを示し、nは1～6の整数を示す。]

【請求項2】 極性ポリマーに上記一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩を添加してなる請求項1記載の導電性材料。

【請求項3】 上記極性ポリマーが、エピクロロヒドリンゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムおよびポリウレタンからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項2記載の導電性材料。

【請求項4】 上記第四級アンモニウム塩の配合量が、上記極性ポリマー100重量部に対して、0.01～20重量部の範囲に設定されている請求項2または3記載の導電性材料。

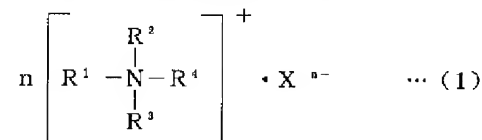
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真装置における、現像ロール、帯電ロール、転写ロール等の導電性部材の構成材料として好適に用いられる導電性材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、現像ロール、帯電ロール、転写ロール等の導電性部材の構成材料としては、ポリウレタン等の極性ポリマーにカーボンブラック等の電子導電剤を添加してなる導電性材料が用いられている。このような導電性材料を用いた導電性部材においては、電子導電剤の添加量を調整することにより、電気抵抗を所定の



[式中、 $R^1 \sim R^4$  はアルキル基を示し、互いに同一であっても異なっているが、少なくとも一つは末端OH基を有している。また、 $X^{n-}$  はn価の陰イオンを示し、nは1～6の整数を示す。]

【0007】すなわち、本発明者らは、通電耐久性に優れるとともに、イオン導電剤がしみ出しにくい導電性材料を得るべく、イオン導電剤である第四級アンモニウム

を特徴とする導電性材料。

## 【化1】

範囲(中抵抗領域)に調整しているが、上記電子導電剤は電気抵抗のばらつきや電圧依存性が大きい等の難点がある。そのため、従来の電子導電剤に代えて、電気抵抗のばらつきや電圧依存性が小さい等の利点があるイオン導電剤が用いられるようになってきている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のイオン導電剤を用いた場合は、通電耐久性に劣るとともに、イオン導電剤のブルーム、ブリード等が生じ、イオン導電剤がしみ出しやすい等の難点がある。したがって、イオン導電剤の利点である電気抵抗のばらつき、電圧依存性が小さい等を生かしつつ、欠点である通電耐久性およびイオン導電剤のしみ出しが改良された導電性材料が待望されている。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、通電耐久性に優れるとともに、ブルーム、ブリード等のしみ出しが生じにくい導電性材料の提供をその目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の導電性材料は、イオン導電剤として、下記の一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩を含有するという構成をとる。

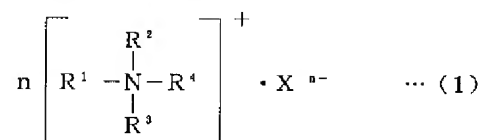
## 【0006】

## 【化2】

塩を中心に鋭意研究を重ねた。そして、第四級アンモニウム塩の正イオン側のNに結合する4つの置換基に着目し、4つの置換基の全てがアルキル基である場合に好結

果が得られるのではないかと想起したが、必ずしも全てのアルキル基において好結果が得られるのではないことを突き止めた。そこで、好ましいアルキル基についてさらに研究開発を重ねた結果、Nに結合する4つのアルキル基のうち少なくとも1つが末端OH基を有すると、極性ポリマーとの相溶性が向上し、ブルーム、ブリード等のしみ出しが生じにくくなるとともに、時間の経過とともに分極が生じても、末端OH基によりそれを抑制することができるため、通電耐久性にも優れることを見出し、本発明に到達した。

【0008】そして、上記極性ポリマーに対する特定の第四級アンモニウム塩の配合量を特定の範囲に設定する



〔式中、 $R^1 \sim R^4$  はアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよく、少なくとも一つは末端OH基を有している。また、 $X^{n-}$  はn価の陰イオンを示し、nは1～6の整数を示す。〕

【0012】上記 $R^1 \sim R^4$  で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、また、アルキル基の炭素数も特に限定はないが、1～22が好ましく、特に好ましくは1～12である。上記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が好ましい。

【0013】本発明は、上記 $R^1 \sim R^4$  で表されるアルキル基のうち、少なくとも一つが末端OH基を有する第四級アンモニウム塩を用いることが最大の特徴である。そして、上記 $R^1 \sim R^4$  の全てが末端OH基を有していてもよいが、 $R^1 \sim R^4$  のいずれか1つは末端OH基を有しないことが好ましい。

【0014】上記末端OH基を有するアルキル基としては、具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシヘプチル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシノニル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシウンデシル基、ヒドロキシドデシル基等が好ましい。

【0015】上記一般式(1)において、 $X^{n-}$  で表されるn価の陰イオンとしては、特に限定はなく、例えば、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 等のハロゲンイオンや、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $C_2H_5SO_4^-$ 、 $C_2H_5SO_3^-$ 、 $COOH^-$ 等があげられる。これらのなかでも、低抵抗化が可能である点で、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $C_2H_5SO_4^-$ が好まし

ことにより、通電耐久性の向上効果と、第四級アンモニウム塩のしみ出し防止効果の双方のバランスが最も優れたものとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0010】本発明の導電性材料は、イオン導電剤として、下記的一般式(1)で表される第四級アンモニウム塩を用いることにより得ることができる。

【0011】

【化3】

い。

【0016】上記一般式(1)において、nで表される1～6の整数のなかでも、1～4の整数が好ましく、特に好ましくは1～2の整数である。

【0017】本発明の導電性材料における極性ポリマーとしては、極性を有するものであれば特に限定はなく、例えば、エピクロロヒドリンゴム(CO)、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド共重合ゴム(ECO)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、ポリウレタン、クロロプレナム、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合体、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル共重合ゴム等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、極性ポリマー自身の電気抵抗が低く、上記特定の第四級アンモニウム塩との相溶性に優れる点で、CO、ECO、NBR、ポリウレタンが好適に用いられる。

【0018】上記極性ポリマーに対する上記特定の第四級アンモニウム塩の配合量は、極性ポリマー100重量部(以下「部」と略す)に対して、特定の第四級アンモニウム塩を0.01～20部の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは0.1～5部である。すなわち、特定の第四級アンモニウム塩の配合量が0.01部未満であると、体積抵抗率が高くなる傾向がみられ、逆に20部を超えると、体積抵抗率が高くなるとともに、第四級アンモニウム塩のしみ出しが生じる傾向がみられるからである。

【0019】なお、本発明の導電性材料には、上記特定の第四級アンモニウム塩および極性ポリマーに加えて、架橋剤、架橋促進剤、加工助剤、老化防止剤、軟化剤、補強剤等を必要に応じて添加しても差し支えない。

【0020】また、本発明の導電性材料は、上記特定の第四級アンモニウム塩とともに、導電フィラーを併用しても差し支えない。上記導電フィラーとしては、例えば、アルミニウム粉末、ステンレス粉末等の金属粉末； $c-ZnO$ 、 $c-TiO_2$ 、 $c-Fe_3O_4$ 、 $c-SnO_2$ 等の導電性金属酸化物；グラファイト、カーボンブラック等の導電性粉末；リン酸エステル、スルホン酸塩、脂肪族多価アルコール、脂肪族アルコールサルフェート塩等のイオン導電剤等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なお、上記「c-」とは、導電性を有するという意味である。

【0021】そして、本発明の導電性材料は、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、上記エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド共重合ゴム（ECO）等の極性ポリマーに、イオン導電剤として上記特定の第四級アンモニウム塩を添加するとともに、必要に応じてその他の添加剤を添加する。ついで、これらをニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練することにより、目的とする導電性材料を得ることができる。そして、この導電性材料は、例えば、プレス成形等によりシート状に加工して用いられる。

【0022】このようにして得られた本発明の導電性材料の用途は特に限定はないが、複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真装置における、現像ロール、帯電ロール、転写ロール等の導電性部材の構成材料として好適に用いられる。

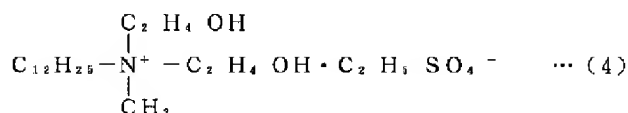
【0023】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0024】

【実施例1】極性ポリマーとしてECO（エピクロロヒドリンとエチレンオキサイドの等モル共重合体）100部と、受酸剤として鉛丹5部と、チオウレア系架橋促進剤（三新化学社製、サンセラー22C）1.5部と、イオン導電剤として下記の式（2）で表される第四級アンモニウム塩1部とを、バンバリーミキサーを用いて混練した後、これをプレス成形して厚み0.7mmの導電性シートを作製した。

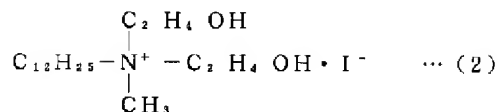
【0025】

【化4】



【0034】

【実施例8】上記式（4）で表される第四級アンモニウム塩の配合量を5部に変更した。それ以外は、実施例7



【0026】

【実施例2】上記式（2）で表される第四級アンモニウム塩の配合量を5部に変更した。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0027】

【実施例3】上記式（2）で表される第四級アンモニウム塩の配合量を0.1部に変更した。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0028】

【実施例4】上記式（2）で表される第四級アンモニウム塩の配合量を0.01部に変更した。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0029】

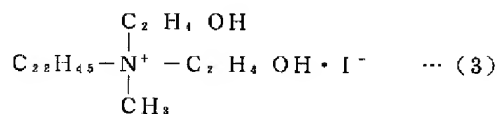
【実施例5】上記式（2）で表される第四級アンモニウム塩の配合量を20部に変更した。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0030】

【実施例6】上記式（2）で表される第四級アンモニウム塩に代えて、下記の式（3）で表される第四級アンモニウム塩を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0031】

【化5】



【0032】

【実施例7】極性ポリマーとしてECO（エピクロロヒドリンとエチレンオキサイドの等モル共重合体）100部と、受酸剤として鉛丹5部と、チオウレア系架橋促進剤（三新化学社製、サンセラー22C）1.5部と、イオン導電剤として下記の式（4）で表される第四級アンモニウム塩1部とを、バンバリーミキサーを用いて混練した後、これをプレス成形して厚み0.7mmの導電性シートを作製した。

【0033】

【化6】

と同様にして、導電性シートを作製した。

【0035】

【実施例9】上記式（4）で表される第四級アンモニウ

ム塩の配合量を0.1部に変更した。それ以外は、実施例7と同様にして、導電性シートを作製した。

【0036】

【実施例10】上記式(4)で表される第四級アンモニウム塩の配合量を0.01部に変更した。それ以外は、実施例7と同様にして、導電性シートを作製した。

【0037】

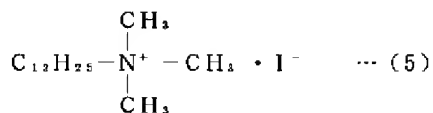
【実施例11】上記式(4)で表される第四級アンモニウム塩の配合量を20部に変更した。それ以外は、実施例7と同様にして、導電性シートを作製した。

【0038】

【比較例1】上記式(2)で表される第四級アンモニウム塩に代えて、下記の式(5)で表される第四級アンモニウム塩を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0039】

【化7】



【0040】

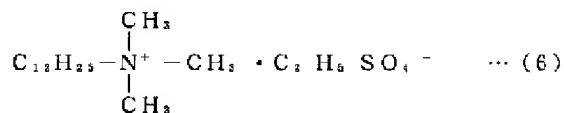
【比較例2】上記式(5)で表される第四級アンモニウム塩の配合量を5部に変更した。それ以外は、比較例1と同様にして、導電性シートを作製した。

【0041】

【比較例3】上記式(4)で表される第四級アンモニウム塩に代えて、下記の式(6)で表される第四級アンモニウム塩を用いた。それ以外は、実施例7と同様にして、導電性シートを作製した。

【0042】

【化8】



【0043】

【比較例4】上記式(6)で表される第四級アンモニウム塩の配合量を5部に変更した。それ以外は、比較例3と同様にして、導電性シートを作製した。

【0044】このようにして得られた実施例品および比較例品の導電性シートを用いて、下記の基準に従い、通電耐久性、体積抵抗率およびブルームの評価を行った。その結果を、後記の表1および表2に示した。

【0045】〔通電耐久性および体積抵抗率〕上記導電性シートを所定の大きさ(30mm×30mm)に切断した後、その上に銀ペーストを塗布して1cm角の電極を形成した。ついで、15℃×10%RHの低温低湿環境下、所定の電圧(1000V)を印加して、5秒後の体積抵抗率(Rv1)をmodel237(KEITH

LEY社製)を用いて測定した。同様にして、600秒後の体積抵抗率(Rv2)を測定した。そして、log(Rv2/Rv1)の値により、通電耐久性を評価した。なお、log(Rv2/Rv1)の値が小さい方が、体積抵抗率の上昇が小さい、すなわち通電耐久性に優れていることを示す。

【0046】〔ブルーム〕上記導電性シートを折り曲げた状態のまま、40℃×80%RHの環境下、1ヶ月間放置した後、第四級アンモニウム塩のしみ出しを目視により観察した。評価基準は以下のように設定した。

○：第四級アンモニウム塩のしみ出しがない

△：第四級アンモニウム塩のしみ出しが若干ある

×：第四級アンモニウム塩のしみ出しが多い

【0047】

【表1】

		通電耐久性 (1000V)	体積抵抗率 (Rv1)	ブルーム
実施例	1	0.36	$2.31 \times 10^8$	○
	2	0.30	$1.26 \times 10^8$	○
	3	0.38	$3.85 \times 10^8$	○
	4	0.20	$9.52 \times 10^8$	○
	5	0.22	$8.20 \times 10^8$	○
	6	0.23	$9.97 \times 10^8$	○
比較例	1	0.51	$1.42 \times 10^8$	△
	2	0.46	$1.75 \times 10^8$	×

【0048】

【表2】

		通電耐久性 (1000V)	体積抵抗率 (Rv1)	ブルーム
実施例	7	0.31	$1.31 \times 10^8$	○
	8	0.28	$4.13 \times 10^7$	○
	9	0.35	$2.94 \times 10^8$	○
	10	0.23	$8.96 \times 10^8$	○
	11	0.25	$2.58 \times 10^7$	○
比較例	3	0.54	$5.68 \times 10^7$	○
	4	0.49	$1.54 \times 10^7$	×

【0049】上記表1および表2の結果から、全ての実施例品は、通電耐久性に優れ、第四級アンモニウム塩のしみ出しが生じにくいことがわかる。これに対して、比較例品は、通電耐久性およびブルームの少なくとも一方の特性に劣ることがわかる。このことから、第四級アンモニウム塩の正イオン側のNに結合するアルキル基のうち少なくとも1つが末端OH基を有している場合に、通電耐久性に優れ、第四級アンモニウム塩のしみ出しが生じにくいことがわかる。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の導電性材料は、イオン導電剤として特定の第四級アンモニウム塩を含有するものである。そして、上記特定の第四級アンモニウム塩は、正イオン側のNに結合するアルキル基のうち少なくとも1つが末端OH基を有しているため、極性ポリマーとの相溶性が向上し、ブルーム、ブリード等のしみ出しが生じにくくなるとともに、時間の経過とともに分

極が生じた場合でも、末端OH基によりそれを抑制することができるため、通電耐久性にも優れる。

【0051】そして、上記極性ポリマーに対する特定の第四級アンモニウム塩の配合量を特定の範囲に設定することにより、通電耐久性の向上効果と、第四級アンモニウム塩のしみ出し防止効果の双方のバランスが最も優れたものとなる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D 5 G 3 0 1
15/16	1 0 3	15/16	1 0 3
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z

(72)発明者 岩代 二郎  
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 2H003 BB11 CC05  
2H032 AA05 BA23  
2H077 AD06 DB14 FA13 FA23 FA27  
3J103 AA02 AA51 FA07 FA09 FA12  
FA14 GA02 GA57 GA58 GA60  
GA74 HA04 HA20 HA48 HA53  
HA60  
4J002 AC071 AC091 BB271 CH021  
CH041 CK021 EN136 FD010  
GQ02  
5G301 DA28 DA42 DA59 DD08 DD10